Física Teórica 3

Serie 1: Termodinámica - 2do cuatrimestre 2006

Problema 1: Las siguientes ecuaciones pretenden ser *ecuaciones fundamentales* de diversos sistemas termodinámicos. Sin embargo, algunas de ellas no son físicamente aceptables. Identifiquelas y especifique qué postulado no satisfacen (v_0, θ, y R son constantes positivas).

a) $S = (\frac{R^2}{v_0\theta})^{1/3}[NVU]^{1/3}$

b) $S = (\frac{R^2}{\theta^2})^{1/3}[\frac{NV}{U}]^{2/3}$

c) $S = NR\ln(UV/N^2R\theta v_0)$

d) $S = (\frac{R}{\theta})^{1/2}[NU]^{1/2}\exp(-\frac{UV}{NR\theta v_0})$

e) $U = (\frac{v_0\theta}{R})^{1/2}\frac{S^2}{V}\exp(\frac{S}{NR})$

Problema 2: La ecuación fundamental del sistema A es

$$S = (\frac{R^2}{v_0\theta})^{1/3}[NVU]^{1/3}$$

y la misma también es válida para el sistemna B. Los dos sistemas estan separados por una pared rígida, impermeable y adiabática. El sistema A tiene $V_A = 9.10^{-6}m^3$ y $N_A = 3$ moles, mientras que para B, $V_B = 4.10^{-6}m^3$ y $N_B = 2$ moles. La energía interna del sistema compuesto es $U = U_A + U_B = 80J$. Grafique la entropía en función de $U_A/(U_A+U_B)$ Si la pared se hace diatérmica y se permite al sistema llegar al equilibrio, ¿cuáles serán las energías internas de cada subsistema?

Problema 3: Considere un sistema termodinámico cuya ecuación fundamental es $U = (\frac{v_0\theta}{R^2})\frac{S^3}{NV}$

a) Hallar las tres ecuaciones de estado correspondientes.

b) Encuentre el valor de μ en función de T, V y N.

c) Muestre en un diagrama la dependencia de la presión con respecto al volumen a temperatura fija. Represente dos de tales isotermas indicando cuál de ellas corresponde a la temperatura más alta.

Problema 4: Sea una función $f = f(x_1, \ldots, x_n)$ de modo tal que $df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i$:, donde $u_i = (\frac{\partial f}{\partial x_i})_{x_j}$.

1.Si definimos la función $g = f - \sum_{i=r+1}^n u_i x_i$, demuestre que $g = g(x_1, \ldots, x_r, u_{r+1}, \ldots, u_n)$

2.Sabiendo que la diferencial de la energía interna se expresa como $dE = TdS - p\,dV + \sum_i \mu_i dn_i$:

Construya las transformadas de Legendre de la energía que sean funciones naturales de (T,V,n) (energía libre de Helmholtz A), (T,p,n) (energía libre de Gibbs G) y (S,p,n) (entalpía H), expresando sus formas diferenciales. Analice la transformación a las variables (T,p,μ) luego de resolver el Problema 2. ¿Es posible realizar una transformación a las variables (S,T,p)?

Problema 5: Una función $f = f(x_1, \ldots, x_n)$ es homogénea de primer orden si satisface que: $f(u_1, \ldots, u_n) = \lambda f(x_1, \ldots, x_n)$, donde $u_i = \lambda x_i$, $\lambda =$cte.

1. Demuestre que $f(x_1, \ldots, x_n) = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_j} x_i$
2. Sabiendo que la energía interna es una función homogénea de primer orden, demuestre que $E = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i$ y por lo tanto $0 = SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i$ (relación de Gibbs-Duhem)
3. Asimismo, muestre que para un sistema de un sólo componente, μ es la energía libre de Gibbs por mol.

Problema 6: Encuentre la relación entre T, P,y μ para el sistema que cumple

$$U = (\frac{v_0\theta}{R^2})\frac{S^3}{NV}$$

Problema 7: Sean x, y, z cantidades que satisfacen la relación funcional $f(x, y, z) = 0$. Sea w una función de sólo dos de x, y, z. Muestre que

$$\begin{aligned}
\text{a)} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w &= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w, \\
\text{b)} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w &= \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w}, \\
\text{c)} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -1 \\
\text{d)} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z
\end{aligned}$$

1. Sabiendo que $dw = Adx + Bdy ::\Rightarrow:: \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$
2. Obtenga las relaciones de Maxwell a partir de las funciones termodinámicas E, A, G y H.
3. Verifique las siguientes igualdades:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,n} = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{V,n}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_{T,n} &= -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_{p,n} \\ C_p - C_V &= VT\frac{\alpha^2}{\kappa_T}\end{aligned}$$

donde C_p y C_V son los denominados calores específicos a presión y volumen constante respectivamente, y

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\end{aligned}$$

Problema 8: Definiremos gas ideal como aquel que verifica las siguientes condiciones:

-la energía interna no depende del volumen

-la entalpía no depende de la presión (a T=cte.)

Encontrar la ecuación de estado y la entropí a para ese gas

Problema 9: Demuestre que para un gas monoatómico ideal

$$\begin{aligned}c_v &= 3/2R \\ \alpha &= 1/T \\ \kappa_T &= 1/P \\ c_p &= 5/2R\end{aligned}$$

Problema 10: Calcule el coeficiente de dilatación α y la compresibilidad isotérmica κ_T en función de P y V, para un sistema que cumple la ecuación de estado de van der Waals:

$$P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

Problema 11: Considere un resorte que sigue la ley de Hooke, o sea que la elongación es proporcional a la tensión cuando está estirado a T constante. La constante de proporcionalidad es dependiente de la temperatura. Determinar la energía libre A, la energía interna y la entropía S como funciones de x (despreciar la expansión térmica).

Problema 12: Es sabido que cuando se estira a cierta distancia un determinado resorte este se rompe. Antes de que esto suceda (pequeñas longitudes) la energía libre del resorte está dada por

$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2}kx^2$$

siendo M la masa del resorte y x su longitud por unidad de masa. Luego de romperse (grandes longitudes)

$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2}h(x - x_0)^2 + c$$

En estas ecuaciones, k, h, x_0 y c son todas independientes de x pero pueden depender de T. Asimismo $k > h$ y $c, x_0 > 0$ para todo valor de T.

1. Determinar la ecuación de estado $f = tensión = f(T, x)$ del resorte para longitudes pequeñas y grandes.
2. En forma similar, determinar los potenciales químicos

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial M}\right)_{T,L}$$

donde L es la longitud total del resorte.

3. Mostrar que

$$\mu = \frac{A}{M} - fx$$

4. Encontrar la fuerza que a una dada temperatura rompe el resorte.
5. Determinar el cambio discontínuo en x cuando el resorte se rompe.

Problema 13: Considere un cuerpo paramagnético con una susceptibilidad magnética isotérmica χ_T. Obtenga la energía libre A como función de la magnetización M y la temperatura T. Encuentre la expresión de la energía interna E y la entropía S.

Problema 14: Una substancia posee las siguientes características

- A una temperatura constante T_0 el trabajo que se realiza sobre ella en una expansión de V_0 a V es $W = RT_0 \log \frac{V}{V_0}$
- La entropía esta dada por $S = R\frac{V_0}{V}\left(\frac{T}{T_0}\right)^a$ donde V_0, T_0 y a son constantes fijadas.

1. Calcule la energía libre de Helmholtz.
2. Encuentre la ecuación de estado.
3. Encuente el trabajo realizado a una temperatura arbitraria constante T.